



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05173320

(43)Date of publication of application: 13.07.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G02B 5/20
G03F 7/11

(21)Application number: 04088875

(71)Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing: 09.04.1992

(72)Inventor:

SATO MORIMASA
IWASAKI MASAYUKI
SHINOZAKI FUMIAKI
INOUE KOJI

(30)Priority

Priority number: 03153227 Priority date: 25.06.1991 Priority country: JP

(54) PHOTSENSITIVE TRANSFER MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive transfer material suitable for dry transfer to a base body having a rough surface, and to obtain an image forming method using this material.

CONSTITUTION: On a temporal supporting body, there are formed an alkali-soluble thermoplastic resin layer, intermediate layer, and photosensitive resin layer in this order to obtain a photosensitive transfer material in a manner that adhesion strength between the thermoplastic resin layer and the temporal supporting body is smallest. Picture images are formed on a permanent supporting body with using this photosensitive transfer material by tightly adhering the photosensitive resin layer and the permanent supporting body while at least heating, peeling the interface of the temporal supporting body and the thermoplastic resin layer, exposing the photosensitive resin layer to light through the thermoplastic resin layer and the intermediate layer, and developing the pattern. In this process, the alkali-soluble thermoplastic resin layer and the intermediate layer are removed with using such a developer that can develop the alkali-soluble thermoplastic resin layer and the intermediate layer but does not substantially develop the photosensitive resin layer, and then the photosensitive resin layer is developed to form picture images. Thereby, overfatigue of the developer or irregular development can be prevented.

LEGAL STATUS

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 173320/1993
(Tokukaihei 5-173320) (Published on July 13, 1993)

(A) Relevance to claim

The following is a translation of passages related to claim 56 of the present invention.

(B) Translation of the related passages

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

The first and second objectives of the present invention are achieved by an image-forming method, whereby a thermoplastic resin layer being fusible to an alkali solution, an interim layer, and a photosensitive resin layer are stacked on a temporary support in this order; a photosensitive transfer material, whose adhesion is the smallest between the thermoplastic resin layer and the temporary support, is used for bonding the photosensitive resin layer and a permanent support at least while heating, and while pressurizing if necessary; and then, the temporary support and the thermoplastic resin layer are peeled off from each other at an interface, the photosensitive resin layer is patterned and exposed via the thermoplastic resin layer and the interim layer, and is developed so as to form an image on the permanent support. The third objective of the present invention is

achieved by a photosensitive transfer material, in which the temporary support has a surface electric resistance of $10^{13}\Omega$ or less. The fourth objective of the present invention is achieved by an image-forming method, whereby the interim layer and the thermoplastic resin layer being fusible to an alkali solution can be developed, the interim layer and the thermoplastic resin layer being fusible to an alkali solution are removed by using a developing solution not substantially developing the photosensitive resin layer, and then, the photosensitive resin layer is developed. The following explanation describes the detail of the present invention.

(43)公開日 平成 5 年(1993) 7月13日

(5)Int.Cl. ⁴	機 別 記 号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 1 3		
G 0 2 B	5/20	1 0 1	7348-2K	
G 0 3 F	7/11			

(21)出願番号	特開平4-88875	(71)出願人	00005201 富士写真フイルム株式会社
(22)出願日	平成 4 年(1992) 4 月 9 日	(72)発明者	神奈川県南足柄市中沼210番地 佐藤 守正
(31)優先権主張番号	特開平3-153227	(72)発明者	静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内 吉崎 敦幸
(32)優先日	平 3 (1991) 6 月25日	(72)発明者	静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内 佐崎 文明
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 感光性転写材料及び画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 凹凸のある基体に乾式転写するのに適した感光性転写材料、及びそれを用いた画像形成方法を提供する。

【構成】 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性樹脂層と仮支持体の間の接着力が最も小さい。この感光性転写材料を用い、感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の界面で剥離し、該感光性樹脂層に該熱可塑性樹脂層と該中間層を介してパターン露光し、現像して該永久支持体上に画像を形成する。この際、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層及び中間層を現像することができ、且つ感光性樹脂層は実質的に現像しない現像液を用いてアルカリ可溶性熱可塑性樹脂層及び中間層を除去し、次いで、感光性樹脂層を現像する画像形成方法により、現像液の過度の浸食、現像むらの発生を防止できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性樹脂層と仮支持体の間の接着力が最も小さいことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項2】 請求項1において、該中間層が微素に対してわずかな透視性を有するに過ぎないことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項3】 請求項1もしくは請求項2において、該中間層が少なくとも水もしくは水溶液に可溶性もしくは分散性であることを特徴とする感光性転写材料。

【請求項4】 請求項3において、該中間層が、中間層図形の1〜75重量%のポリビニルピロリドンを含むことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項5】 請求項1において、該仮支持体の少なくとも一方の面に導電性層を設けるかもしくは該仮支持体に導電性を付与することにより、該仮支持体の表面電圧抵抗が10¹²Ω以下であることを特徴とする感光性転写材料。

【請求項6】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4もしくは請求項5の感光性転写材料を用い、該感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の界面で剥離し、該感光性樹脂層に該熱可塑性樹脂層と該中間層を介してパターン露光し、現像して該永久支持体上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 感光性樹脂層が異なる色に着色された請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、もしくは請求項5の感光性転写材料を用い、請求項6の工程を2回以上繰り返すことを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4もしくは請求項5の感光性転写材料を用い、該感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の界面で剥離し、該感光性樹脂層に該熱可塑性樹脂層と該中間層を介してパターン露光後、該熱可塑性樹脂層および中間層を現像液去し、次いで該感光性樹脂層を現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【産業上の利用分野】 本発明は、凹凸のある基体に乾式転写するのに適当な感光性転写材料、及びそれを用いた画像形成方法に関する。本発明に係る感光性転写材料及び画像形成方法は、液態表示体等に用いるカラーフイルダーの作成や、プリント複製基板の作成に好適に用いられる。

【0002】
【従来の技術】 基体に感光性樹脂層を転写するための画像形成材料は、例えば特公昭56-40824から公知である。これはフリント複製、凹版凸版印刷版、ネーム

プレート、多色鉛刷り見本、オフセット印刷版及びスクリーン印刷ステンシル等の製造に用いられる。転写材料は仮支持体、分離層、光阻合性層から成り、基体と光阻合性層を密着させ、その後仮支持体のみを引き剥がし、分離層を通して露光、現像し基体の上に画像を形成する。この場合、分離層は被塗液等の侵蝕を果し、空気中の露光に対して有利に働き、またその厚みが0.5μmから5μm程度と非利に働いて、解像力の面でも問題はない。しかし、転写される基体上にある程度の凹凸が存在する場合には、その上に非常に薄い光阻合性層を転写する際に光阻合性層と基体の間に気泡等が生じ、めくれ、転写不良を起す。

【0003】特開平2-213849には、支持体と感光性樹脂層の間にポリビニルアルコール誘導体等の中間層を設けた転写材料が提示されているが、それらは仮支持体との剥離性、溶解性の改良を目的としており、下地に凹凸がある場合の転写性については何等考慮されていない。

【0004】特開昭63-300946には、永久支持体上の微少な不規則性または、永久支持体もしくは転写層上または両者の上にある微少なゴミ、ホリ等の粒子により永久支持体に対する転写層の十分な密着が妨げられるので、転写不良を生じること、この所ましくない接着不良の防止のため、圧縮性の一時支持体を使用することが記載されている。この方法は確かに有効ではあるが、室温で非粘着性の感光性樹脂層をその層の厚みと同様な厚みの凹凸を持った永久支持体上に気泡を生じる甲なく転写するにはまだまだ不十分であった。

【0005】特開平3-120228には、仮支持体特にセラチン下塗りしたプラスチックフィルムの上に、熱可塑性樹脂層、分離層、感光性樹脂層を、この順に設けた感光性転写材料を用いて、感光性樹脂層を支持体に密着させた後、仮支持体と熱可塑性樹脂層を同時に剥離除去して感光性樹脂層を支持体に転写する方法が提示されているが、この方法では、熱可塑性樹脂層と分離層の剥離性を制御することが必ずしも容易ではなく、製造作業の自動化等の面から、十分に満足できる方法とは言いがかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第一の目的は、感光性転写材料の感光性樹脂層を仮支持体から永久支持体へ転写する際に、微かなゴミ、気泡、永久支持体の段差等起因する転写不良が無いように転写可能で、かつ仮支持体と申し分のない融着性を示し、同時に空気中の露光を可能ならしめる感光性転写材料、及びその材料を用いた画像形成方法を提供することである。本発明の第二の目的は、基板の汚れの無い画像をえる感光性転写材料、及びその材料を用いた画像形成法を提供することである。本発明の第三の目的は、仮支持体の剥離時の帯電によるジョロツクやゴミの付着を防止することの

ジリコー紙、ポリオレフィンもしくはポリテトラフル
オリエチレンシートが適当である。被覆シートの厚みは
約5～100μmであるのが好ましい。特に好ましくは
10～300μm厚のポリエチレンまたはポリプロピレ
ンである。

【0017】本発明の発光性基材材料は、仮支持体上に
熱可塑性非結晶性樹脂を施し、乾燥することにより熱可塑性
性を樹脂を設け、その後熱可塑性樹脂層の上に熱可塑性樹
脂層を溶解しない溶剤からなる中間層や材料の溶液を塗布
し、乾燥し、その後発光性樹脂層を中間層を溶解しない
溶剤で塗布、乾燥して設ける。または別の被覆シート上

に発光性制御層を設けて、前記の反転支持層上に熱可塑性樹脂層及び中間層を有するシートを貼り合わせることで、発光性制御層が接するようにより相互に貼り合わせることで、別の被覆シートとして、熱可塑性制御層を有する反転支持層を用いる、この熱可塑性制御層を、被覆シート上の発光性制御層及び中間層からなるシートとの中間層とを貼り合わせることににより有利に製造される。

【0011】ここで、永久支持体上に感光性転写材料の感光性抑制剤を塗布させた後で反転支持体を剥すというところ、フィルムと人体が帯電して不良な電圧がヨコ方向に受けることがある。更に、この帯電のため上面からゴクシール（ホリ）の原因となることがある。本発明の感光性転写材料においては、帯電を防止するため、反転支持体の少なくとも一方の面に導電性を設けてその表面電抵抗値を $10^9\Omega$ 以下とし、あるいは反転支持体自体に導電性を付与してその表面電抵抗値を $10^9\Omega$ 以下としたものを用いることが好ましい。反転支持体に導電性を付与するには、反転支持体に導電性物質を含ませればよい。例えば、金属膜中の微粒子や帯電防止剤を散り込んでおく方が有効である。金属膜物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化的ゾル、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化的シリコン、酸化的モリブデンの中から選ばれた少なくとも一種の無機系金属膜物、及び、またはその複合組成物の微粒子である。帯電防止剤としては例えば、アミノアルキル活性剤として（ポリカルビト）糖鎖型系（例えば、花押石炭（株）のエピソクトロンVソナー、第一工業薬品（株）のエピソクトロンN019等）、両性界面活性剤としてベータン系（例えば、第二工業薬品（株）のアモザークK、等）が、非イオン系界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪族エステル系（例えば、日本油断（株）のニツパン（例し、等）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系（例えば、花押石炭（株）のエポゲン106、120、14

7、420、220、905、910、日本油脂(株)
のニッサン・ニオンE、等)が有用である。その他、非
イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキル
エーテル系、多価アルコール脂酸エステル
系、ポリオキシエチレンソルビタン脂酸エステル系、

トキシソリン等が知られており「ラシカツリンソリン」
劑として遺伝性学（株）等から市販されている。ソリン
ソリンアセチル系殺菌剤、例えば、エポキシ系殺菌剤、イ
ソシアネート系殺菌剤、ポリウレタン系殺菌剤、エポキシ
系殺菌剤等を挙げる事ができる。本発明における好まし
い毒物としては、導電性炭素粒子をベンゾカに分散させた支
持体を用いる間は、導電性炭素粒子をベンゾカに分散させた支
持体上に、散らすことにより、または支持体に下引処理を
ほすこと、その上に導電性炭素粒子を被覆させることにより
散らすことができる。

〔00021〕本発明において導電性生膜が気相体の溶気性
樹脂膜とでは反対の面に散らされる場合にも、気相性生
膜と良好なものとするために、導電性生膜の上と反対側に性質
が本質を散らすのが好ましい。この場合、導電性生膜が気
相体の溶気性生膜とでは反対の面に散らされる場合にも、

図は、有機過酸化に溶解した溶媒または水溶性ラジカルの状態で散布すればよく、散布量は乾燥重量にして0.05～5 g/cm²程度が多い。疎水性重合体としては、セルロースエステル（例えばニトロセルロース、セリロースアセテート）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ヒュルアクリレート等を含むビニル系ポリマーや有機過酸化重合性ビニリアミド、ポリエチレンのポリマー等を用いる事ができる。この間には、スプレッティングするのための特殊な、例えば特開昭55-79,435号に記載されているような有機カルボン酸アミド等を使用しても差しつかえない。また、ソルト剤を加えることも何ら支障はない。このような疎水性重合体層を設けるも本発明の導電性層の効果は実質的に影響を受けない。下層面を設ける場合には、特開昭51-135528号、米国特許3,143,421号、同3,586,508号、同

2, 699, 235号、同3, 567, 452号等に記載されているような値にトリデナ系共重合体、特開昭51-114120号、米国特許3, 615, 556号等に記載されているようなブタジエン等のオレフィン系共重合体、特開昭51-58469号等に記載されているようなブジンジラアクリレートまたはブジンジルメタクリレート含有共重合体、特開昭48-249233号等に記載されているようなポリブタジエン共重合体、特開昭50-39536号に示されているような無ブタジエン含有共重合体等を用いる事ができる。本発明においては、また、特開昭56-82504号、特開昭56-143443号、特開昭57-104031号、特開昭57-118242号、特開昭58-62647号、特開昭60-258541号等に示されている導電性層も適用出来る。

【0022】導電性層を、仮支持体フィルムと同一または異なるプラスチック原料に含有せしめ、仮支持体用フィルムを押し出す時に共に押し出した場合には、接着性、耐湿性に優れた導電性層を経験的に得る事ができるので、この場合にも本発明の導電性層や下塗層を貼付する必要なく、本発明における導電性層の特性がよい導電膜である。導電性層を塗布する場合に

は、ローラーコート、エアナイフコート、グラビコート、バーコート、カーテンコート等、通常の方法が採用できる。本発明の画像形成材料を使用し得る電圧による静電ショックを防止するためには、導電性層または導電性を付与した支持体の表面電気抵抗値を $10^{10}\Omega$ 以下とする必要がある。特に $10^{10}\Omega$ 以下とする方が好ましい。

【00223】滑り性を良くするため、または該感光性樹脂層の反支持体表面との不都合な接着を防止するため、反支持体の裏面に公知の微粒子含有滑り性組成物や、シリコン化合物を含有する糊型組成物、等を塗布することも有用である。

【00224】支持体の、熱可塑性樹脂層を設けない側の面に導電性層を設ける場合には、該熱可塑性樹脂層と支持体の接着力を上げるため、支持体に、例えばグロー放電処理、コロナ処理、紫外線照射処理などの表面処理、フェノール性物質、ポリ塩化ビニル樹脂、スチレンブタジエンゴム、セラチン等の下塗り処理、さらにこれらの処理を組み合わせた処理を行うことができる。熱可塑性樹脂がアルカリ可溶性である場合には、これらの中で、コロナ処理後にセラチンを下塗りしたポリエチレンテレフタレートフィルムが特に優れた密着を与えるので好ましい。その場合のセラチン層の好ましい厚みは $0.01\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である。

【00225】次に、本発明の感光性転写材料を用いた画像形成方法について説明する。まず、感光性転写材料の被覆シートを剥離し、感光性樹脂層を加圧、加温下で基体上に貼り合わせる。貼り合わせには、従来公知のラミネーター、真空ラミネーターが使用でき、より生産性

熱可塑性樹脂層がH1:

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ペンジル
メタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合組成比 (モル比)
=55/28.8/11.7/4.5、重量平均分子量=90000)

ポリプロピレングリコールジメタクリレート (平均分子量=8222)
15重量部

ポリプロピレングリコールジメタクリレート (平均分子量=8222)
6.5重量部
トリエチレングリコールジメタクリレート
1.5重量部
D-トリエンサルボンアミド
0.5重量部
ペンジオレフィン
1.0重量部
メチルエチルケトン
3.0重量部

【00229】次に上記熱可塑性樹脂層上に下記地方B1から成る塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が $1.6\mu\text{m}$

中間層地方B1:

ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製PVA205、酸化率=80%)
130重量部
ポリビニルピロリドン (GAFコーポレーション社製PVP、K-90)
60重量部

弗素系界面活性剤 (陽陰子 (株) 社製サーフロンS-131) 10重量部
蒸留水 3350重量部

【0030】上記熱可塑性樹脂層及び中間層を有する4

を高めるためには、オートクレーブラミネーターの使用も可能である。その後反支持体を剥がした後で、所定のマスク、熱可塑性樹脂層、及び中間層を介して露光し、次いで現像する。現像は公知の方法で洗剤もしくは水性の現像液、特にアルカリ水溶液に浸漬するか、スプレーからの現像液の噴霧を与えること、さらにフランドロのりまたは超音波を照射しつつ処理することで行なわれり。異なる色に着色した感光性樹脂層を有する感光性転写材料を用い、この工程を複数回繰り返せば多色画像を形成することができる。

【0026】本発明の感光性転写材料の主な用途はフランドロ露光基板の作成他、多色画像、特に液晶ディスプレイ用等のカラーフィルム作成やカラーフィルターの保護層作成に都合が良い。フランドロ露光基板の作成には、基体として公知の解理り樹脂板が用いられ、カラーフィルターの作成のためには、基体としては、公知のガラス板、表面に酸化珪素皮膜を形成したソーダガラス板などが用いられる。以下、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0027】

【実施例】

実施例1

厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム反支持体の上に下記の地方H1からなる塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂層を設けた。

【0028】

色 (B1層用)、赤色 (R層用)、緑色 (G層用) 及び青色 (B層用) の4色の感光性溶液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ の青色感光性樹脂層を形成した。

表1: 青色感光層用途塗布液の組成

	R層 (g)	B層 (g)	G層 (g)	K層 (g)
ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27, 粘度=0.12)	60	60	60	60
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	43.2	43.2	43.2	43.2
ミヒラースケトン	2.4	2.4	2.4	2.4
2-(6-クロロフェニル)-4,5- ジフェニルイミダゾール 二量体	2.5	2.5	2.5	2.5
イルガジン・レツト8PT (赤色)	5.4	-	-	-
スーダンブルー (青色)	-	5.2	-	-
銅フタロシアニン (緑色)	-	-	5.6	-
カーボンブラック (黒色)	-	-	-	5.6
メチルセロソルファセテート	560	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280	280

【0032】さらに上記感光性樹脂層の上にポリプロピレン (厚さ $12\mu\text{m}$) の被覆シートを圧着し、赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。

【0033】この感光性転写材料を用いて、以下の方法でカラーフィルムターを作成した。赤色感光性転写材料の被覆シートを剥離し、感光性樹脂層を透明ガラス基板 (厚さ 1.1mm) にラミネーター (大成ミネータ (株) 製VP-11) を用いて加圧 (0.8kg/cm^2)、加熱 (130°C) して貼り合わせ、続いて反支持体と熱可塑性樹脂層との界面を剥離し、反支持体を除去した。次に所定のフオートマスクを介して露光し、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像して不要部を除去し、ガラス基板上に赤色画像パターンを形成した。続いて、赤色画像パターンが形成されたガラス基板上に、緑色感光性転写材料を上記と同様に貼り合わせ、剥離、露光、現像を行ない、緑色画像パターンを形成した。同様工程を青色、黒色感光性転写材料で繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルムターを形成した。これらの工程において、反支持体は熱可塑性樹脂層からの申し分の無い剥

【0031】
[表1]

離性を示し、得られたカラーフィルムターは画像の欠落がなく、下地との密着性が良好で、更に汚れも無かった。

【0034】実施例2

実施例1と同じ方法により、赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。この感光性材料を用いて、実施例1と同じ方法でガラス基板 (厚さ 1.1mm) に該赤色の感光性材料を貼り合わせ、続いて反支持体と熱可塑性樹脂層との界面を剥離し、反支持体を除去した。次に所定のフオートマスクを介して露光後、1%トリエタールアミン水溶液に浸漬し、浸漬したままスポンジで軽く擦ることにより熱可塑性樹脂層および中間層を剥離除去した。さらに1%炭酸ナトリウム水溶液で感光性樹脂層を現像して不要部を除去し、ガラス基板上に赤色画像パターンを形成した。同様工程を緑色、青色、黒色感光性転写材料で繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルムターを形成した。得られたカラーフィルムターは画像の欠落や色むらがなく、下地との密着性が良好で、更に汚れも無かった。

【0035】比較例1

100 μ m厚PETの上に実施例1で示した熱可塑性樹脂層を設けずにポリエチレンテレフタレートフィルム上に実施例1の中間層と感光性樹脂層をこの順で設けた赤色、緑色、青色および黒色感光性転写材料を作成した。実施例1と同様に各色感光性転写材料を貼り合わせ、露光、現像を繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを作成した。この場合、2色目以降の貼り合わせ時に気泡が残り、図案の欠落が認められ、また図案中に気泡が残っているもので存在するので下地との密着も悪か

った。
【0036】 実施例3
20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、実施例1と同じ地方の熱可塑性樹脂層を同様にして10 μ mの乾燥厚みで塗布した。この上に実施例1の中間層を同様にして、1.5 μ mの厚みで設けた。この中間層の上に、下記の感光性樹脂塗液を塗布し、乾燥し20 μ m厚のフオトレジスト層を形成した。
【0037】

感光性樹脂塗液処方：

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）=5/2/8、8/11.7/4.5、重量平均分子量=90000）	15重量部
ポリプロピレングリコールジメタクリレート（平均分子量=822）	1重量部
6.5重量部	
ネトレエチレングリコールジメタクリレート	1.5重量部
ポトルエンシルボンアミド	0.5重量部
1,4-ビス（N,N-ジエチルアミノ）ベンゾフェノン	0.04重量部
ベンゾフェノン	1.0重量部
テラカイトグリーン極微細量	0.02重量部
3-モルホリノメチル-1-7-エニルトリアール-2-チオン	0.01重量部
ロココリスタルバクオレット	0.2重量部
トリフロモメチルアエニルホン	0.1重量部
メチルエチルケトン	30重量部

【0038】 最後に該フオトレジスト層上に20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを貼附し、ドライフィルムフオトレジストを作成した。銅表面を磨面した銅張り積層板上に、該ドライフィルムフオトレジスト材料のポリエチレンテレフタレートを剥離した後で、ヒートロールラミネーターを用いて、該フオトレジスト層を密着しつつ、気泡の入らないようにラミネートした。表面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、除去した後で（ポリエチレンテレフタレートフィルムとの剥離性は良好であった）、オーグ仕様、フリンターを用い、所望のフリンター像が得られた。同じ第二輯エッチヤントをスプレーすることにより、該エッチングレジストにより覆われていない、銅部分を溶解した後で、残留するエッチングレジストのみを、2%が酸化したトリウム水溶液のスプレーにより除去した。こうしてガラスエポキシ樹脂板上に高解像力で高解像度の銅のフリンター露線が形成された。

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）=5/2/8、8/11.7/4.5、重量平均分子量=90000）

15重量部

15重量部

【0039】 比較例2

実施例2と同様に、但し今回は熱可塑性樹脂層を設けない感光性転写材料を作成した。この感光性転写材料を用いて、実施例2と同様に磨面した銅張り積層板上にレジストパターンを形成したところ、パターン画像は得られなかった。銅像の基板への密着不良が多く、実用性の無いものであった。

【0040】 実施例4

実施例1に記載の処方H1よりなる、厚さ15 μ mの熱可塑性樹脂層を用いた以外は実施例1と同じ方法で多色画像を形成したが、その際の色々の転写率における気泡のこりは全く認められず、いかなる画像形状にも欠陥がなく、またピンホールも認められない多色画像がガラス板上に得られた。

【0041】 実施例5

20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、実施例1の熱可塑性樹脂層を同様にして10 μ mの乾燥厚みで塗布した。この上に実施例1の中間層を同様にして、1.5 μ mの厚みで設けた。この中間層の上に、下記の感光性樹脂塗液を塗布し、乾燥し10 μ m厚のフオトレジスト層を形成した。

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）=5/2/8、8/11.7/4.5、重量平均分子量=90000）

15重量部

ポリプロピレングリコールジメタクリレート（平均分子量=822）

ネトレエチレングリコールジメタクリレート	6.5重量部
ポトルエンシルボンアミド	1.5重量部
1,4-ビス（N,N-ジエチルアミノ）ベンゾフェノン	0.5重量部
ベンゾフェノン	0.04重量部
テラカイトグリーン極微細量	1.0重量部
3-モルホリノメチル-1-7-エニルトリアール-2-チオン	0.02重量部
ロココリスタルバクオレット	0.01重量部
トリフロモメチルアエニルホン	0.2重量部
メチルエチルケトン	0.1重量部
	30重量部

最後に該フオトレジスト層上に20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを貼附し、ドライフィルムフオトレジストを作成した。該ドライフィルムフオトレジスト材料のポリエチレンテレフタレートを剥離した後、銅表面を磨面した銅張り積層板上に、該フオトレジスト層を密着しつつ、ヒートロールラミネーターを用いて、気泡の入らないようにラミネートした。表面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、除去した後で（ポリエチレンテレフタレートフィルムとの剥離性は良好であった）、オーグ仕様、フリンターを用い、所望のフリンター像が得られた。同じ第二輯エッチヤントをスプレーすることにより、該レジストにより覆われていない銅部分を溶解した後で、残留するレジストのみを、2%が酸化したトリウム水溶液のスプレーにより除去した。こうしてガラスエポキシ樹脂板上に高解像力で高解像度の銅のフリンター露線が形成された。

【0042】 比較例3

実施例1に記載の処方H1に代え次のような地方の熱可塑性樹脂組成物を用いた。

ダイヤナルBR85（三変イオン）	重量平均分子量=250000
ダイヤナルBR77（三変イオン）（株）製アクリル樹脂、	1.8重量部
トリメチロールプロピトリアクリレート	重量平均分子量=8000
ネトラエチレングリコールジメタクリレート	1.2重量部
ポトルエンシルボンアミド	1.22重量部
ベンゾフェノン	0.5重量部
メチルエチルケトン	0.32重量部
	0.008重量部
	12.6重量部

以下、実施例1と同じ方法で多色画像を形成したが、この場合転写時に熱可塑性樹脂層が剥がれだしてラミネーターのローラーを汚し、その後の転写工程でガラス基板を汚す故障が発生した。この地方の熱可塑性樹脂はアルカリリ可溶性ではないので、アルカリ水溶液で洗滌除去することはできなかった。

【0043】 比較例4

実施例3と同様に、但し今回は比較例3の熱可塑性樹脂層を設けた感光性転写材料を作成した。この感光性転写材料を用いて、実施例3と同様に磨面した銅張り積層板上に、下記の感光性樹脂塗液を塗布し、乾燥し10 μ m厚のフオトレジスト層を形成した。

ポリビニルアルコール（クラレ）（株）製PVA205、純化率=80%

190重量部

非系系界面活性剤（旭硝子）（株）製サーフロンS-131）

3350重量部

蒸留水

こうして赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。赤色感光性転写材料のカバーフィルムを剥離し、感光性樹脂層を透明ガラス基板（厚さ1.1ミリ）にラミネーター（大成ラミネータ）（株）製VP-1

1) を用いて加圧 (0. 8 kg/cm²)、加熱 (130℃) して貼り合わせ、続いて、仮支持体除去するため、仮支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離しようとしたが、この層間では剥すことができず、一部が赤色感光性樹脂層と中間層の間に剥がれてしまった。この透明ガラス基板との中間層が欠落した部分では赤色感光性樹脂層に剥離の影響を受けてしまい、強度が著しく低下した。

【0045】実施例6～10
以下の方法により、100μm厚ポリエチレンテレフタレートフィルムに表面抵抗の異なる導電性層を設けた試料 (a) ～ (f) を作成した。

【0046】試料 (a) の作製
塩化第二銅水化物 5 重量部と三塩化アンチモン 1. 5

上記導電性微粒子

セラフ F-310 (塩化ビニリデン系共重合体、旭グラ (株) 製商品名)

メチルエチルアクトン

この分散液を用い、次の処方での塗布液を調製し、厚みが100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥

上記分散液

セラフ F-310

メチルエチルアクトン

シクロヘキサノン

メーケルソール

更にこの層の上に次の処方の液を乾燥塗布量が0. 2 g

/m²になるように塗布し、130℃で1分間乾燥し

セルローストリアセネート

メチルシクロロロフ

エチレンジクロロロフ

エチルカ酸アミド

この試料 (a) の表面電気抵抗値を絶縁抵抗測定器 (川口電機社製 VB-30 型) で測定したところ 2. 5 × 10¹² Ω であった。

【0047】試料 (b) ～ (f) の作成

上記導電性微粒子の添加量を変えて、試料 (b) ～ (f) を作成した。それぞれの電気抵抗値は表2の通りであった。

【0048】

表2

試料 (b)	10 ¹⁰ Ω
試料 (c)	10 ¹⁰ Ω
試料 (d)	10 ¹⁰ Ω
試料 (e)	10 ¹⁰ Ω
試料 (f)	10 ¹⁰ Ω

【0049】仮支持体として上記の試料 (a) ～ (f) のフィルムを用い、導電性層とは反対側の面に、実施例4と同じ熱可塑性樹脂層、中間層、および感光性樹脂層を設けた。さらに上記感光性樹脂層の上にポリプロピレン (厚さ12μm) のカーフィルムを圧着し、赤色

重量部をエタノール1000重量部に溶解して均一溶液を得た。この溶液に1Nの次亜塩素酸トリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下してコロイド状化剤二種と酸化アンチモンとの共沈殿を50℃で24時間放置し赤地色のコロイド状沈殿を得た。この沈殿を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため沈殿に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し過剰イオンを除去した。この沈殿100重量部を水1, 000重量部に混合し、650℃で加熱した焼成炉中へ噴霧し平均粒子径=0. 15μmの青味がかかった導電性微粒子を得た。上記導電性微粒子を下記処方、ペイントジェーサー ((株) 東洋精研製作所製) で5時間分散した。

200重量部

10重量部

150重量部

塗布量が1. 3 g/m²になるように塗布し、130℃で2分間乾燥した。

15重量部

3重量部

100重量部

20重量部

5重量部

た。

1重量部

60重量部

40重量部

0. 01重量部

青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。上記の様に作成した感光性転写材料を用いて、実施例1と同様に作成したカラーフィルムを作成した。得られたカラーフィルムは画素の欠落もなく、下地との密着性も良好であった。さらに、仮支持体剥離時に静電ショックも感じなかった。

【0050】比較例6

何の処理もしていない100μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた他は実施例6と同様に、感光転写材料を作成した。この感光性転写材料を用いて、実施例1と同じ方法でカラーフィルムを作成するに当たり、仮支持体を剥離する際に強い電撃ショックを感じた。また得られたカラーフィルムはゴミの付着に基づく画素中のピンホールがあった。

【0051】比較例7

既述の通り、表面電気抵抗が10¹⁰ Ωとなるように導電性微粒子の添加量を減らしたことの他は、試料 (a) と同様にして試料 (f) を作製し、これを用いて実施例6と同様に感光性転写材料を作製した。この感光性転写

材料を用いて、実施例1と同様にカラーフィルムターを作製するに当たり、仮支持体と熱可塑性樹脂層を剥離する際に強い電撃ショックを感じた。また得られたカラーフィルムターはゴミの付着に基づく画素中のピンホールがあった。

【0052】比較例8

100μm厚PETの上に実施例1で示した熱可塑性樹脂層を5μm厚で設け、さらに実施例1の中間層と感光性樹脂層をこの順で設けた赤色、緑色、青色および黒色感光性転写材料を作成した。実施例1と同様に各色感光性転写材料を取り合わせ、露光、現像を繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルムを作成した。この場合、2色目以降の貼り合わせ時に気泡が残り、画素の欠落が認められ、また画素中に気泡が残っているものが存在するので下地との密着も悪かった。

【0053】比較例9

熱可塑性樹脂層の厚みが5μmである以外は実施例2と同様に感光性転写材料を作成した。この感光性を用いて実施例2と同様な方法で整面した剥離り樹脂版上にレ

ジストパウンを形成したところ、パウン画素は得られたが、画素の基板への密着不良が多く、実用性のない物であった。

【0054】

【発明の効果】本発明の感光性転写材料では、転写される感光性樹脂層及び中間層と仮支持体の間に、仮支持体と自分のない離脱性を示す、クッション作用を有する熱可塑性樹脂層 (CU層) を設けた層構成を有し、基板に凹凸があっても気泡残りが無い転写が可能であり、簡便な転写法で質の良い単色もしくは多色のパターンを形成することができる。該熱可塑性樹脂層がアルカリ可溶性なので、引き続き処理によりこれを容易に除去でき、基板の汚れが生じない。また、仮支持体に導電性を付与し、表面電気抵抗を10¹⁰ Ω以下にすると、取扱いに電撃ショックがなく、ゴミの付着による故障も生じない。更に、熱可塑性樹脂層及び中間層と、感光性樹脂層を別々に現像 (2段階現像) するので、現像ムラや現像液の過度の密着を防ぐことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 浩治

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フィルム株式会社内